



TITLE:

分子性導電・磁性材料の設計と理論的解析

AUTHOR(S):

中野, 義明

CITATION:

中野, 義明. 分子性導電・磁性材料の設計と理論的解析. 京都大学化学研究所スーパーコンピュータシステム研究成果報告書 2018, 2017: 35-35

ISSUE DATE:

2018-03

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/230735>

RIGHT:

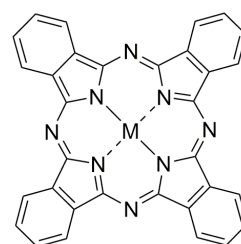
分子性導電・磁性材料の設計と理論的解析

Design and theoretical analysis of molecular conducting and magnetic materials

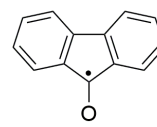
京都大学大学院理学研究科化学専攻 分子性材料分科 中野 義明

研究成果概要

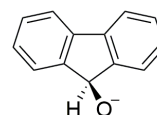
$\text{Al}^{\text{III}}\text{Cl}^-(\text{Pc}^{2-})$ 、 $\text{Ga}^{\text{III}}\text{Cl}^-(\text{Pc}^{2-})$ を $(\text{Bu}_4\text{N}^+)\text{Br}^-$ の存在下、*o*-ジクロロベンゼン中で、過剰量のナトリウムフルオレンケチル $\text{Na}^+(\text{Fl}=\text{O}^{\bullet-})$ で還元したところ、 $(\text{Bu}_4\text{N}^+)_2[\text{M}^{\text{III}}(\text{HFl}=\text{O}^-)(\text{Pc}^{\bullet 3-})]^- (\text{Br}^-) \cdot 1.5\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ ($\text{M} = \text{Al} ()$ and $\text{Ga} ()$)を得た。UV-Vis-NIR スペクトルを測定したところ、1000 nm 付近の強い吸収と Q 帯、Soret 帯のブルーシフトといった $\text{Pc}^{\bullet 3-}$ に特徴的なスペクトルが観測され、これらの塩に $\text{Pc}^{\bullet 3-}$ が含まれていることを示している。また、赤外スペクトルを測定したところ、 $\text{Na}^+(\text{Fl}=\text{O}^{\bullet-})$ で観測された C=O 伸縮モードに帰属されるバンドが、 $(\text{Bu}_4\text{N}^+)_2[\text{M}^{\text{III}}(\text{HFl}=\text{O}^-)(\text{Pc}^{\bullet 3-})]^-$ では観測されなかった。X 線構造解析の結果、 $\text{HFl}=\text{O}^-$ の酸素原子が金属イオンに配位していることが分かった。また、 $\text{HFl}=\text{O}^-$ の酸素原子がフルオレン平面から面外に位置し、C-O 結合長がフルオレンやフルオレンケチルの C-O 結合長よりも長いことが分かった。そこで、UM11/6-31+G(d,p) レベルで二重項状態の $[\text{Al}^{\text{III}}(\text{HFl}=\text{O}^-)(\text{Pc}^{\bullet 3-})]^-$ 、一重項状態と三重項状態の $[\text{Al}^{\text{III}}(\text{Fl}=\text{O}^{\bullet-})(\text{Pc}^{\bullet 3-})]^{2-}$ の構造最適化を行ったところ、二重項状態の $[\text{Al}^{\text{III}}(\text{HFl}=\text{O}^-)(\text{Pc}^{\bullet 3-})]^-$ が実験結果を再現し、スピン密度は $\text{Pc}^{\bullet 3-}$ に局在していることを明らかにした。



MPc (M = Al and Ga)



$\text{Fl}=\text{O}^{\bullet-}$



$\text{HFl}=\text{O}^-$

発表論文(謝辞あり)

1. D. V. Konarev, S. S. Khasanov, M. Ishikawa, Y. Nakano, A. Otsuka, H. Yamochi, G. Saito, R. N. Lyubovskaya, **Chem. Asian J.**, 12(8), 910-919 (2017)

発表論文(謝辞なし)

2. L. Chung Liu, Y. Jiang, H. M. Mueller-Werkmeister, C. Lu, G. Moriena, M. Ishikawa, Y. Nakano, H. Yamochi, R. J. D. Miller, **Chem. Phys. Lett.**, 683, 160-165 (2017)
3. Y. Yoshida, Y. Nakamura, H. Kishida, H. Hayama, Y. Nakano, H. Yamochi, G. Saito, **CrystEngComm** 19(26), 3626-3632 (2017)
4. D. V. Konarev, M. A. Faraonov, A. V. Kuzmin, S. S. Khasanov, Y. Nakano, S. I. Norko, M. S. Batov, A. Otsuka, H. Yamochi, G. Saito, R. N. Lyubovskaya, **New J. Chem.** 41(14), 6866-6874 (2017)
5. Y. Nakano, Y. Takahashi, K. Ishida, M. Ishikawa, H. Yamochi, M. Uruichi, **Mater. Chem. Front.**, DOI: 10.1039/c7qm00575j